

542-015.002

**PATENT**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of: Y. Itoh et al

Serial No.: Group No.:

Filed: Examiner:

For: Ultraviolet Ray Curable Ink, Ink Composition for Ink Jet  
and Process for Preparing Ink Jet Printed Matter Using the Same  
**Commissioner of Patents and Trademarks**  
Washington, D.C. 20231

**TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPIES**

Attached please find the certified copies of the foreign applications from which priorities are claimed for this case:

Country: Japan  
Application Number: 2002-226658  
Filing Date: August 2, 2002

Country: Japan  
Application Number: 2002-276030  
Filing Date: September 20, 2002

Reg. No. 31,391

Tel. No. (203) 261-1234



SIGNATURE OF ATTORNEY

Francis J. Maguire

Type or print name of attorney

Ware, Fressola, Van Der Sluys

P.O. Address

& Adolphson LLP

755 Main Street, PO Box 224

Monroe CT 06468

NOTE: The claim to priority need be in no special form and may be made by the attorney or agent if the foreign application is referred to in the oath or declaration as required by § 1.63.

**CERTIFICATE OF MAILING (37 CFR 1.10) 1.10**

I hereby certify that this paper (along with any paper referred to as being attached or enclosed) is being deposited with the United States Postal Service on the date shown below with sufficient postage as ~~for 2003~~ in an envelope addressed to the: Commission of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231 **Exp. Mail No. EV 252883854 US**

Date: August 1, 2003

Margery B. Hood

(Type or print name of person mailing paper)

  
(Signature of person mailing paper)

(Transmittal of Certified Copies [5-5])

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2002年 9月20日

出願番号  
Application Number:

特願2002-276030

[ST.10/C]:

[JP2002-276030]

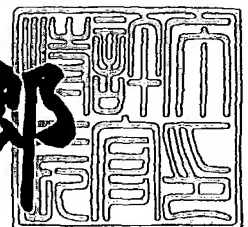
出願人  
Applicant(s):

セーレン株式会社

2003年 5月23日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3037808

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP-13622

【提出日】 平成14年 9月20日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C08F290/06

【発明者】

【住所又は居所】 福井市毛矢一丁目10番1号 セーレン株式会社内

【氏名】 西川 知志

【発明者】

【住所又は居所】 福井市毛矢一丁目10番1号 セーレン株式会社内

【氏名】 伊東 芳勝

【特許出願人】

【識別番号】 000107907

【氏名又は名称】 セーレン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065226

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【電話番号】 06-6943-8922

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【選任した代理人】

【識別番号】 100117112

【弁理士】

【氏名又は名称】 秋山 文男

【選任した代理人】

【識別番号】 100117123

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212461

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 紫外線硬化型インク

【特許請求の範囲】

【請求項1】 着色成分、反応性オリゴマーおよび／または反応性プレポリマー、反応性希釈剤、および光重合開始剤からなる紫外線硬化型インクであって、前記反応性オリゴマーおよび／または反応性プレポリマー単体での重合物のガラス転移点、反応性希釈剤単体での重合物のガラス転移点が、ともに0～70℃である紫外線硬化型インク。

【請求項2】 反応性オリゴマーおよび／または反応性プレポリマー単体での重合物のガラス転移点と反応性希釈剤単体での重合物のガラス転移点の差が30℃以内である請求項1記載の紫外線硬化型インク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、可撓性（柔軟性）のある基材に対して画像を記録することが可能な紫外線硬化型インクに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、紫外線硬化型インクを用いた印刷方法が多数知られている。

【0003】

紫外線硬化型インクはその硬化皮膜の高硬度、基材との強接着、また耐引っ掻き性、耐候性、耐剥離性などの堅牢性に優れている点、あらゆる基材に対しての画像の記録が可能な点、有機溶剤等が不要な点から近年注目を集めている。

【0004】

しかし、その一方では紫外線硬化型インクの硬化皮膜が非常に硬いため可撓性（柔軟性）のある基材（フィルム、金属箔など）に対して画像を記録した場合、その硬化皮膜に追従性がなくフィルムを曲げると割れてしまうという欠点がある。

【0005】

また、(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレート反応性プレポリマーや反応性希釈剤として含有する組成物を紫外線硬化することが行なわれている(たとえば、特許文献1参照)。可撓性基材(フィルム、金属箔等)に対して、特許文献1で開示されている低粘度速硬化性(メタ)アクリレート組成物を紫外線硬化型インクとして使用した場合、可撓性基材を曲げたりした時にその硬化皮膜に亀裂が生じ基材から剥がれてしまう。

【0006】

以上のように、可撓性のある基材に対して記録を行った場合にも硬化皮膜が割れてしまわず追従性に優れ、耐引っ掻き性、接着性にも優れた紫外線硬化型インクは、存在しなかった。

【0007】

【特許文献1】

特開平7-330835号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、可撓性のある基材に対して記録を行った場合にも硬化皮膜が割れてしまわず追従性に優れ、また耐引っ掻き性、接着性にも優れた紫外線硬化型インクを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、このような課題背景に対して鋭意研究を重ねた結果、紫外線硬化型インクに用いられる反応性オリゴマーおよび/または反応性プレポリマー単体での重合物のガラス転移点と、反応性希釈剤単体での重合物のガラス転移点に着目し、前記重合物のガラス転移点がある特定の範囲内であるものを使用することにより追従性、耐引っ掻き性、接着性に優れた紫外線硬化型インクを得ることを可能にしたものである。

【0010】

本発明は、着色成分、反応性オリゴマーおよび/または反応性プレポリマー、反応性希釈剤、および光重合開始剤からなる紫外線硬化型インクであって、前記

反応性オリゴマーおよび／または反応性プレポリマー単体での重合物のガラス転移点、反応性希釈剤単体での重合物のガラス転移点が、ともに0～70℃である紫外線硬化型インクに関する。

【0011】

また、反応性オリゴマーおよび／または反応性プレポリマー単体での重合物のガラス転移点と反応性希釈剤単体での重合物のガラス転移点の差は、30℃以内であることが好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明について更に詳しく説明する。

【0013】

本発明の紫外線硬化型インクは、着色成分、反応性オリゴマーおよび／または反応性プレポリマー、反応性希釈剤、光重合開始剤からなる紫外線硬化型インクである。

【0014】

反応性オリゴマーおよび／または反応性プレポリマー単体での重合物のガラス転移点(T<sub>g</sub>)、反応性希釈剤単体での重合物のT<sub>g</sub>はそれぞれ0～70℃、好ましくは5～50℃、さらに好ましくは10～30℃である。

【0015】

ここで、T<sub>g</sub>とは、ポリマーを加熱した場合にガラス状の硬い状態からゴム状に流動性を持ち始める温度のことをいう。T<sub>g</sub>はポリマーの結合相互作用、分子量、官能基数、化学骨格等によって大きく影響される。一般的にT<sub>g</sub>以下ではポリマーは硬く・脆くなる現象が見られ、T<sub>g</sub>以上ではポリマーは分子が流動性を持つために一定の強度やしなやかさを持つ。

【0016】

本発明のガラス転移点(T<sub>g</sub>)は、反応性オリゴマーおよび／または反応性プレポリマー単体での重合物、および反応性希釈剤単体での重合物、つまりホモポリマーのT<sub>g</sub>である。示差走査熱量計で測定できる。

【0017】

反応性オリゴマーおよび／または反応性プレポリマー単体での重合物のT<sub>g</sub>、ならびに反応性希釈剤単体での重合物のT<sub>g</sub>が、0～70℃、好ましくは5～50℃、さらに好ましくは10～30℃の紫外線硬化型インクに使用することにより、紫外線照射によって得られる硬化皮膜の耐引っ掻き性、接着性、柔軟性、および可撓性基材との追従性は優れる。T<sub>g</sub>が70℃より高くなると、紫外線硬化型インクの硬化皮膜は硬くなりすぎるため、柔軟性がなく逆に脆くなる。また、T<sub>g</sub>が0℃より低くなると、耐引っ掻き性などの堅牢性が悪くなり、またタック性が生じるようになる。

## 【0018】

反応性オリゴマーおよび／または反応性プレポリマーとしては、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、シリコンアクリレート、ポリブタジエンアクリレートが挙げられ、単独、もしくは複合して使用しても良い。またこれら反応性オリゴマーおよび／または反応性プレポリマーの中でも、様々な材料に対する接着性に優れるといった点や、強じん性、柔軟性、耐薬品性、低温特性が優れるという理由から、好ましくはウレタンアクリレートが選択される。

## 【0019】

反応性オリゴマーおよび／または反応性プレポリマーは、単体での重合物のT<sub>g</sub>が0～70℃、好ましくは5～50℃、さらに好ましくは10～30℃となるものであればよい。単体での重合物のT<sub>g</sub>が70℃より高いと、紫外線硬化型インクの硬化皮膜が硬くなりすぎるため、柔軟性がなく逆に脆くなる。0℃より低いと、耐引っ掻き性などの堅牢性が悪くなり、またタック性が生じるようになる。

## 【0020】

本発明では、単体での重合物のT<sub>g</sub>が0～70℃である反応性オリゴマーおよび／または反応性プレポリマーが必須成分であるが、必要であれば単体での重合物のT<sub>g</sub>が0～70℃の範囲外のものを使用してもよい。この場合、このT<sub>g</sub>が0～70℃の範囲外の反応性オリゴマーおよび／または反応性プレポリマーは、T<sub>g</sub>が0～70℃の反応性オリゴマーおよび／または反応性プレポリマーに対し



20%以下であることが好ましい。

#### 【0021】

使用される反応性オリゴマーおよび／または反応性プレポリマーの分子中の官能基は2官能のものが望ましい。理由として、インク構成材料の官能基が多い場合、硬化皮膜の架橋点は多くなり得られる硬化皮膜は硬いものが得られるが、その反面脆くなり接着性や耐引っ掻き性に劣る硬化皮膜になりやすいからである。

#### 【0022】

分子中の官能基数が2以上でなければ、硬化時に分子が連続的な皮膜を形成しないという点も考慮すると2官能であることが好ましい。

#### 【0023】

反応性希釈剤は、反応性希釈剤単体での重合物のT<sub>g</sub>が0～70℃、好ましくは5～50℃、さらに好ましくは10～30℃の範囲となる反応性希釈剤であればよい。0～70℃の範囲であれば、印刷が可能となり、かつ紫外線照射によって得られた硬化皮膜の耐引っ掻き性、接着性、柔軟性、および可撓性基材との追従性が優れる。

#### 【0024】

本発明では、単体での重合物のT<sub>g</sub>が0～70℃である反応性希釈剤が必須成分であるが、必要であれば単体での重合物のT<sub>g</sub>が0～70℃の範囲外のものを併用してもよい。この場合、このT<sub>g</sub>が0～70℃の範囲外の反応性希釈剤は、T<sub>g</sub>が0～70℃の反応性希釈剤に対し20%以下であることが好ましい。

#### 【0025】

反応性希釈剤としては、例えば6官能性のジペンタエリスリトールヘキサアクリレートやそれら変性体、5官能性のジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、4官能性のペンタジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、3官能性のトリメチロールプロパントリアクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート、プロポキシ化グリセリルトリアクリレート、2官能性のヒド

ロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリテトラメチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンアクリル酸安息香酸エステル、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール(200)ジアクリレート、ポリエチレングリコール(400)ジアクリレート、ポリエチレングリコール(600)ジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物ジアクリレート、および単官能性のカプロラクトンアクリレート、トリデシルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソミリスチルアクリレート、イソステアリルアクリレート、2-エチルヘキシル-ジグリコールジアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、ネオペンチルフリコールアクリル酸安息香酸エステル、イソアミルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エトキシ-ジエチレングリコールアクリレート、メトキシ-トリエチレングリコールアクリレート、メトキシ-ポリエチレングリコールアクリレート、メトキシジプロピレングリコールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシ-ポリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノールエチレンオキサイド付加物アクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-アクリロイロキシエチル-コハク酸、2-アクリロイロキシエチル-フタル酸、2-アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチル-フタル酸が挙げられる。さらにこれらにリンやフッ素の官能基を付与した反応性希釈剤が挙げられる。これらの反応性希釈剤を単独、もしくは複合して使用できる。

## 【0026】

使用される反応性希釈剤の分子中の官能基は2官能のものが望ましい。理由と

して、インク構成材料の官能基が多い場合、硬化皮膜の架橋点は多くなり得られる硬化皮膜は硬いものが得られるが、その反面脆くなり接着性や耐引っ掻き性に劣る硬化皮膜になりやすいからである。

【0027】

また、前述のような理由とインクの希釈性から官能基の数が少ないことが望まれるが、分子中の官能基数が2以上でなければ、硬化時に分子が連続的な皮膜を形成しないという点も考慮すると2官能であることが好ましい。

【0028】

これらの2官能性反応性希釈剤の中でも、記録方法にインクジェット方式を用いる場合には比較的低粘度であるという点で、テトラエチレングリコールジアクリレートが、さらに好ましい。

【0029】

反応性オリゴマーおよび／または反応性プレポリマー単体での重合物のT<sub>g</sub>と反応性希釈剤単体での重合物のT<sub>g</sub>の差は30℃以内であることが好ましい。さらに好ましくは20℃以内である。30℃を超える場合は、反応性オリゴマーおよび／または反応性プレポリマー、および反応性希釈剤どちらかの特徴が顕著に現れることになる。よって、例えば硬化皮膜が硬くなりすぎたり、硬化皮膜にタック性が生じるといった傾向にある。

【0030】

光重合開始剤としては、ベンゾイン系、チオキサントン系、ベンゾフェノン系、ケタール系、アセトフェノン系が挙げられ、単独、もしくは複合して使用しても良い。

【0031】

具体的には、2, 2-ジメチル-2-ヒドロキシアセトフェノン、1-ヒドロキシ-1-シクロヘキシルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、1-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンジルジフェニルホスフィンオキシド、1-クロロ-4-プロポキシチオキサ

トン、イソプロリルチオキサントン（2-および4-異性体の混合物）、ベンゾフェノン、ビス（2, 6-ジメトキシベンゾイル）-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシドと1-フェニル-2-ヒドロキシ-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパノンとのブレンド、ビス（2, 6-ジメトキシベンゾイル）-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシドと1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトンとのブレンド、ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド、およびカンファークイノンなどがあげられる。

#### 【0032】

これらの中でも、光重合開始剤は反応性オリゴマーおよび／または反応性プレポリマー、反応性希釈剤との相溶性が良く、低臭気であり、自然光で反応しないものを選択するのが好ましい。

#### 【0033】

また、光重合開始剤の開始反応を促進させるために増感剤などの助剤を併用することも可能である。

#### 【0034】

本発明の紫外線硬化型インクに用いられる着色成分としては、顔料および染料のいずれも使用可能である。印写記録された記録物に対して耐候性や耐光性が求められる場合は、顔料を使用することが好ましく、有機、無機を問わず任意のものが選択される。

#### 【0035】

例えば有機顔料としては、ニトロソ類、染付レーキ類、アゾレーキ類、不溶性アゾ類、モノアゾ類、ジスアゾ類、縮合アゾ類、ベンゾイミダゾロン類、フタロシアニン類、アントラキノン類、ペリレン類、キナクリドン類、ジオキサジン類、イソインドリン類、アゾメチン類、ピロロピロール類等が挙げられる。

#### 【0036】

また、無機顔料としては、酸化物類、水酸化物類、硫化物類、フェロシアン化物類、クロム酸塩類、炭酸塩類、ケイ酸塩類、リン酸塩類、炭素類（カーボンブラック）、金属粉類等が挙げられる。

【0037】

また、耐候性や耐光性をあまり重視しない場合には、染料を利用することも可能であり、その際の染料は特に限定されず任意のものが選択される。

【0038】

例えば、染料としては、アゾ類、アントラキノン類、インジゴイド類、フタロシアニン類、カルボニウム類、キノンイミン類、メチン類、キサンテン類、ニトロ類、ニトロソ類のような油溶性染料、分散染料、酸性染料、反応染料、カチオン染料、直接染料等が挙げられる。

【0039】

その他、紫外線硬化型インク組成物には、必要に応じて分散剤、熱安定剤、酸化防止剤、防腐剤、pH調整剤、消泡剤、浸透剤等の添加剤を加えることも当然可能である。

【0040】

本発明の紫外線硬化型インクは、色材、必要に応じて樹脂、その他添加剤を混合し、さらにその混合物をロールミル、ボールミル、コロイドミル、ジェットミル、ビーズミル等の分散機を使って分散させ、その後、ろ過を行うことで得ることができる。

【0041】

紫外線硬化型インクの可撓性基材への画像の記録には、凸版印刷、平版印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷、インクジェット印刷などが挙げられる。

【0042】

なかでも従来の印刷方法では難しかった画像の微細な表現、小ロット加工が可能なインクジェット印刷が好ましい。

【0043】

紫外線硬化型インクを用いるインクジェット印刷装置としては特に限定されない。また、インクの吐出時の粘度は1～100cpsがよく、さらに好ましくは5～50cpsの範囲である。

【0044】

インクジェット方式で使用するヘッドに加熱装置を装備し、加熱することによ

り粘度を低くし、吐出してもよい。この方法により、インクを加熱して使用する事が可能なため、反応性オリゴマーおよび／または反応性プレポリマーの高添加が可能である。加熱した場合の熔融粘度を考慮した場合、添加量は10～60%の範囲内が好ましく、基材への接着性や基材と硬化皮膜の追従性、並びに硬化皮膜の耐引っ掻き性などを考慮し範囲内で任意に変化させることが可能となった。

## 【0045】

紫外線硬化型インクを使った加熱可能なインクジェット印刷装置としては特に限定されない。通常のインクジェットプリンタに装備されたヘッドに加熱装置を備え、加熱により粘度を低くする構造のものでも良い。その加熱温度としては常温～150℃が挙げられ、好ましくは30～70℃の範囲である。加熱温度は、使用する反応性オリゴマーおよび／または反応性プレポリマーの熱に対する硬化性を考慮して決められ、すなわち熱により硬化が始まる温度よりも低く加熱温度を設定する。また、加熱下でのインクの吐出時の粘度は1～100 c p sがよく、さらに好ましくは5～50 c p sの範囲である。

## 【0046】

また、紫外線照射の条件として、紫外線ランプの電圧は、50～280 W / c mが好ましく、120～200 W / c mがより好ましい。紫外線ランプの電圧が、50 W / c mより低いと、紫外線のピーク強度および積算光量不足によりインクが十分に硬化しない傾向にあり、280 W / c mより高いと、可撓性基材（フィルム）が紫外線ランプの熱により変形または溶融し、またインクの硬化皮膜が劣化する傾向にある。

## 【0047】

紫外線の照射時間は、0.1～20秒が好ましく、0.5～10秒がより好ましい。紫外線ランプの照射時間が、20秒より長いと、可撓性基材（フィルムなど）が紫外線ランプの熱により変形または溶融、また紫外線硬化型インクの硬化皮膜が劣化する傾向にあり、0.1秒より短いと、紫外線の積算光量不足であり、紫外線硬化型インクが十分に硬化しない傾向にある。

## 【0048】

本発明に用いられる記録媒体としては、特に限定されないが可撓性基材である

のが好ましい。例えば樹脂フィルム類、金属箔類、繊維類、紙類等が挙げられる。

【0049】

本発明の紫外線硬化型インクを使って印写する際には、通常、これら記録媒体を処理しないが、必要に応じてプライマー処理等の前処理を行うことも可能である。

【0050】

【実施例】

次に本発明について実施例を挙げて説明するが、本発明は必ずしもその実施例に限定されるものではない。

【0051】

実施例1

紫外線硬化型インクとしてEbecryl 8402（反応性オリゴマー；ウレタンアクリレート、2官能、 $T_g = 14^\circ\text{C}$ 、ダイセルユーシービー（株）製）を2.0重量部、SR-268（反応性希釈剤；テトラエチレングリコールジアクリレート、2官能、 $T_g = 23^\circ\text{C}$ 、サートマー社製）を73.7重量部、着色剤としてHOSTAPERM PINK E-02（キナクリドンレッド、クラリアントジャパン（株）製）1重量部および分散剤としてフローレンDOPA-33（変性アクリル系共重合物、共栄社化学（株）製）0.3重量部、および光開始重合剤としてダロキュア1173（2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-オン、チバスペシャルティケミカルズ（株）製）5重量部を加え、ビーズミル分散機を用い分散させ、その後ろ過を行い不純物を除去し、均質なマゼンタ色紫外線硬化型インクを作製した。

【0052】

記録媒体に対するインクの付与および硬化方法としてインクジェットプリンタヘッドおよび紫外線ランプを使用した。

【0053】

なお、印写条件および紫外線の照射条件は以下のとおりである。また被着体としてアクリルフィルム（透明、厚さ $50\mu\text{m}$ ）を使用した。画像を印写並びに紫

外線照射硬化した後の硬化皮膜の耐引っ掻き性を J I S K 5400 の試験方法で試験した結果、H 硬度以上と良好であった。また接着性についてセロハンテープ剥離試験を実施した結果、剥がれが全くなく良好であった。可撓性についてカーネル試験を実施した結果、硬化皮膜の亀裂・剥がれ等が全くなく良好であった。

【0054】

また、インク吐出性において印写後ノズル詰まりを確認したがノズル詰まりは確認されなかった。

【0055】

〔印写条件〕

- イ) ノズル径 : 70 ( $\mu$ m)
- ロ) 印加電圧 : 5.0 (V)
- ハ) パルス幅 : 20 ( $\mu$ s)
- ニ) 駆動周波数 : 1 (kHz)
- ホ) 解像度 : 180 (dpi)
- ヘ) 加熱温度 : 60 (°C)

【0056】

〔紫外線照射条件〕

- あ) ランプ種類 : メタルハライドランプ
- い) 電圧 : 120 W/cm
- う) 照射時間 : 1 秒
- え) 照射高さ : 10 (mm)

【0057】

〔評価試験〕

あ) 耐引っ掻き性 : J I S K 5400 (8. 4. 2 手かき法)

H 硬度以上で傷つきなし・・・(○)

HB 硬度で傷つきなし・・・(△)

HB 硬度以下で傷つきあり・・・(×)

い) 接着性 : 硬化皮膜にセロハンテープを貼り勢い良く剥がし、その後の状態を確認



硬化皮膜が基材から剥がれない・・・(○)

硬化皮膜に亀裂や基材と硬化皮膜の間に気泡が入る・・・(△)

硬化皮膜が完全に剥がれてしまう・・・(×)

う) 追従性：画像を記録した可撓性基材(フィルム・金属箔)をカールさせ、硬化皮膜の状態を確認した

硬化皮膜に亀裂が入らず、基材から剥がれない・・・(○)

硬化皮膜に亀裂が入る・・・(△)

硬化皮膜が割れ、基材から剥がれてしまう・・・(×)

【0058】

## 実施例2

紫外線硬化型インクとしてE b e c r y l 450(反応性オリゴマー; ポリエステルアクリレート、6官能、 $T_g=17^{\circ}\text{C}$ 、ダイセルユーシービー(株)製)を20重量部、SR-268(反応性希釈剤; テトラエチレングリコールジアクリレート、2官能、 $T_g=23^{\circ}\text{C}$ 、サートマー社製)を73.7重量部、着色剤としてHOSTAPERMPINK E-02(キナクリドンレッド、クラリアントジャパン(株)製)1重量部および分散剤としてフローレンDOPA-33(変性アクリル系共重合体、共栄社化学(株)製)0.3重量部、および光開始重合剤としてダロキュア1173(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-オン、チバスペシアルティケミカルズ(株)製)5重量部を加え、実施例1と同様な方法で分散させ、その後ろ過を行い不純物を除去し、均質なマゼンタ色紫外線硬化型インクを作製した。

【0059】

記録媒体に対するインクの付与および硬化方法としてインクジェットプリンタヘッドおよび紫外線ランプを使用した。

【0060】

なお、印写条件および紫外線の照射条件は実施例1と同様である。画像を印写並びに紫外線照射硬化した後の硬化皮膜の耐引っ掻き性をJIS K5400の試験方法で試験した結果、H硬度以上と良好であった。また接着性についてセロハンテープ剥離試験を実施した結果、剥がれが全くなく良好であった。可撓性に

ついてカール試験を実施した結果、硬化皮膜にわずかな亀裂が認められたが、剥がれは全く認められなかった。

【0061】

また、インク吐出性において印写後ノズル詰まりを確認したがノズル詰まりは確認されなかった。

【0062】

比較例 1

紫外線硬化型インクとしてCN-965（反応性オリゴマー；ウレタンアクリレート、2官能、 $T_g = -37^\circ\text{C}$ 、サートマー社製）を20重量部、SR-268（反応性希釈剤；テトラエチレングリコールジアクリレート、2官能、 $T_g = 23^\circ\text{C}$ 、サートマー社製）を73.7重量部、着色剤としてHOSTAPERMPINK E-02（キナクリドンレッド、クラリアントジャパン（株）製）1重量部および分散剤としてフローレンDOPA-33（変性アクリル系共重合物、共栄社化学（株）製）0.3重量部、および光開始重合剤としてダロキュア1173（2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-オン、チバスペシャルティケミカルズ（株）製）5重量部を加え、実施例1と同様な方法で分散させ、その後ろ過を行い不純物を除去し、均質なマゼンタ色紫外線硬化型インクを作製した。

【0063】

記録媒体に対するインクの付与および硬化方法としてインクジェットプリンタヘッドおよび紫外線ランプを使用した。

【0064】

なお、印写条件および紫外線の照射条件は実施例1と同様である。画像を印写並びに紫外線照射硬化した後の硬化皮膜の耐引っ掻き性をJIS K5400の試験方法で試験した結果、HB硬度以下となり硬化皮膜に傷がついた。また接着性についてセロハンテープ剥離試験を実施した結果、剥がれが全くなく良好であった。可撓性についてカール試験を実施した結果、硬化皮膜の亀裂・剥がれ等が全くなく良好であった。

【0065】

また、インク吐出性において印写後ノズル詰まりを確認したがノズル詰まりは確認されなかった。

【0066】

## 比較例 2

紫外線硬化型インクとしてE b e c r y l 8402（反応性オリゴマー；ウレタンアクリレート、2官能、 $T_g = 14^{\circ}\text{C}$ 、ダイセルユーシービー（株）製）を20重量部、M-270（反応性希釈剤；ポリプロピレングリコールジアクリレート、2官能、 $T_g = -32^{\circ}\text{C}$ 、東亜合成（株）製）を73.7重量部、着色剤としてHOSTAPERMPINK E-02（キナクリドンレッド、クラリアントジャパン（株）製）1重量部および分散剤としてフローレンDOPA-33（変性アクリル系共重合物、共栄社化学（株）製）0.3重量部、および光開始重合剤としてダロキュア1173（2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-オン、チバススペシャルティケミカルズ（株）製）5重量部を加え、実施例1と同様な方法で分散させ、その後ろ過を行い不純物を除去し、均質なマゼンタ色紫外線硬化型インクを作製した。

【0067】

記録媒体に対するインクの付与および硬化方法としてインクジェットプリンタヘッドおよび紫外線ランプを使用した。

【0068】

なお、印写条件および紫外線の照射条件は実施例1と同様である。画像を印写並びに紫外線照射硬化した後の硬化皮膜の耐引っ掻き性をJIS K5400の試験方法で試験した結果、HB硬度以下となり硬化皮膜に傷がついた。また接着性についてセロハンテープ剥離試験を実施した結果、剥がれが全くなく良好であった。可撓性についてカール試験を実施した結果、硬化皮膜の亀裂・剥がれ等が全くなく良好であった。

【0069】

また、インク吐出性において印写後ノズル詰まりを確認したがノズル詰まりは確認されなかった。

【0070】

## 比較例 3

紫外線硬化型インクとして E b e c r y l 8402 (反応性オリゴマー; ウレタンアクリレート、2官能、 $T_g = 14^\circ\text{C}$ 、ダイセルユーシービー(株)製) を 20 重量部、ライトアクリレート NP-A (反応性希釈剤; ネオペンチルグリコールジアクリレート、2官能、 $T_g = 117^\circ\text{C}$ 、共栄社化学(株)製) を 73.7 重量部、着色剤として HOSTAPER M P I N K E-02 (キナクリドンレッド、クラリアントジャパン(株)製) 1 重量部および分散剤として フローレン D O P A-33 (変性アクリル系共重合体、共栄社化学(株)製) 0.3 重量部、および光開始重合剤として ダロキュア 1173 (2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-オン、チバスペシャルティケミカルズ(株)製) 5 重量部を加え、実施例 1 と同様な方法で分散させ、その後ろ過を行い不純物を除去し、均質なマゼンタ色紫外線硬化型インクを作製した。

## 【0071】

記録媒体に対するインクの付与および硬化方法としてインクジェットプリンタヘッドおよび紫外線ランプを使用した。

## 【0072】

なお、印写条件および紫外線の照射条件は実施例 1 と同様である。画像を印写並びに紫外線照射硬化した後の硬化皮膜の耐引っ掻き性を J I S K 5400 の試験方法で試験した結果、H 硬度以上となり良好であった。また接着性についてセロハンテープ剥離試験を実施した結果、硬化皮膜が基材から剥がれてしまった。可撓性についてカール試験を実施した結果、硬化皮膜の亀裂が生じ基材から剥がれてしまった。

## 【0073】

また、インク吐出性において印写後ノズル詰まりを確認したがノズル詰まりは確認されなかった。

## 【0074】

実施例 1、2、および比較例 1～3 についての耐引っ掻き性、接着性、追従性試験の結果、および反応性オリゴマーおよび/または反応性プレポリマー単体の重合物の  $T_g$ 、反応性希釈剤単体の重合物の  $T_g$  を表 1 に示す。

【0075】

【表1】

表 1

|                                         | 実施例<br>1 | 実施例<br>2 | 比較例<br>1 | 比較例<br>2 | 比較例<br>3 |
|-----------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 耐引っ掻き性                                  | ○        | ○        | ×        | ×        | ○        |
| 接着性                                     | ○        | ○        | ○        | ○        | ×        |
| 追従性                                     | ○        | △        | ○        | ○        | ×        |
| 反応性オリゴマー／反応性プレポリマー<br>単体での重合物のガラス転移点(℃) | 14       | 17       | -37      | 14       | 14       |
| 反応性希釈剤単体での重合物のガラス<br>転移点(℃)             | 23       | 23       | 23       | -32      | 117      |

【0076】

表1の結果から、堅牢性を満足するためには、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)が0～70℃の範囲内の反応性オリゴマーおよび／または反応性プレポリマー、および反応性希釈剤を使用することが好ましく、またウレタンアクリレートとポリエステルアクリレートを比較するとウレタンアクリレートが好ましいということがわかる。

【0077】

【発明の効果】

本発明により、可撓性のある基材に対して記録を行った場合にも硬化皮膜が割れてしまわず追従性に優れ、また耐引っ掻き性、接着性にも優れた紫外線硬化型インクが得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の課題は、可撓性のある基材に対して記録を行った場合にも硬化皮膜が割れてしまわず追従性に優れ、また耐引っ掻き性、接着性にも優れた紫外線硬化型インクを提供する。

【解決手段】 着色成分、反応性オリゴマーおよび／または反応性プレポリマー、反応性希釈剤、および光重合開始剤からなる紫外線硬化型インクであって、前記反応性オリゴマーおよび／または反応性プレポリマー単体での重合物のガラス転移点、反応性希釈剤単体での重合物のガラス転移点が、ともに0～70℃である紫外線硬化型インク。

【選択図】 なし

特2002-276030

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000107907]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 福井県福井市毛矢1丁目10番1号

氏 名 セーレン株式会社